

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-120305

(43)Date of publication of application : 08.05.1990

(51)Int.Cl. C08F220/38
 C08F220/38
 // C09D 4/02
 C09J 4/02
 G02B 1/04

(21)Application number : 63-273222 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

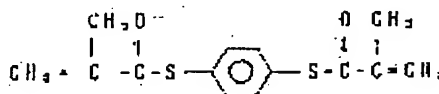
(22)Date of filing : 31.10.1988 (72)Inventor : ARAKAWA TSUTOMU
 MINORIKAWA NAOKI
 MARUYAMA SATOSHI
 TAKOSHI HIROTAKA
 YOSHIDA HARUO

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable compsn. with excellent curability and providing a cured product with high refractive index, excellent heat resistance, low water- absorbing properties and optical uniformity by compounding 1,4- dimercaptophenyl dimethacrylate with another vinyl monomer.

CONSTITUTION: A compsn. with excellent curability is obtd. by compounding 10-90 pts.wt. 1,4-dimercaptophenyl dimethacrylate of the formula with 90-10 pts.wt. other vinyl monomer copolymerizable with this monomer (e.g., methyl methacrylate). A cured product with excellent optical uniformity, high refractive index and physical features such as high heat resistance and low water-absorbing properties can be obtd. by performing radical polymn. of this curable compsn. using a radical polymn. catalyst [e.g., 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)] and is useful in such industrial fields as optical materials as well as coatings, sealing agents, paints, adhesives, etc.



LEGAL STATUS

⑫ 公開特許公報(A)

平2-120305

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 220/38

識別記号

MMV A
MMU B

庁内整理番号

8620-4J
8620-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)5月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 昭63-273222

⑰ 出 願 昭63(1988)10月31日

⑱ 発 明 者 荒 川 務 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 御 法 川 直 樹 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 丸 山 敏 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 田 越 宏 孝 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

最終頁に続く

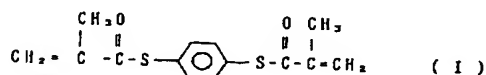
明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

式(1)



で表わされる重合性単量体10~90重量%と該重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体90~10重量%とからなる硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性組成物に関し、さらに詳しくは1,4-ジメルカプトフェニルジメタクリレートを一成分として含有する硬化性組成物に関する。本発明の硬化性組成物は、硬化性に優れているばかりでなく、該硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は高屈折率である上、耐熱性、低吸水性、

及び光学的均一性に優れているため、光学材料、コーティング剤、封止剤、塗料、接着剤等の産業分野、特に光学材料の分野に極めて有用である。(従来の技術)

従来、有機光学材料にはポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリカーボナート樹脂、ジエチレングリコールジアリルカーボナートの重合体等が利用されており、これらは軽量性、安全性、加工性、染色性等に優れていることから近年その需要が増大している。

しかし、従来の有機光学材料は、例えばポリメチルメタクリレート系樹脂の場合、その樹脂特性として吸湿性が大きいため形状や屈折率が変化し、光学材料としては不安定である。また、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボナート樹脂の場合、光学的な複屈折、散乱光の発生、経時変化による透明度の低下等の欠点を有している。さらに、ジエチレングリコールジアリルカーボナートの重合体は、屈折率が低い(屈折率=1.499)ために光学材料としての応用範囲に自ら制限があっ

た。

これらの欠点を改善するために種々の光学材料用樹脂が提案されている。これらの例としては、例えば特開昭57-28115号公報、同57-28116号公報、同59-184210号公報、同60-7314号公報、同60-179406号公報、同60-217301号公報、同60-186514号公報、同60-166307号公報、同60-103301号公報、同60-124607号公報、同62-232414号公報、同62-235901号公報、同62-267316号公報、同63-15811号公報、同63-46213号公報、同63-72707号公報等をあげることができる。しかし、これら先行技術によって得られる硬化物は光学的に不均一であったり、耐候着色が著しかったり、寸法安定性に欠けたりする等、光学材料として必ずしも満足すべき材料ではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、前記従来光学材料用樹脂の欠点を克服し、光学材料として好適であるばかりでなく、コーティング剤、封止剤、塗料、接着剤

で表わされるジチオールを例えばアルカリ水溶液に溶解させ、これにメタクリル酸クロリドを反応させて得ることができる。

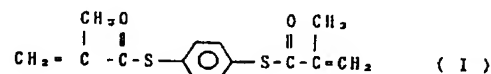
前記式(Ⅰ)で表わされる重合性単量体は、他の有機化合物との混合が容易である上、水との親和性がきわめて低く、且つ高い屈折率(単独硬化物の屈折率=1.655)を有するという特長がある。従って、この重合性単量体を使用目的に応じた配合比で、この重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体に混合することによって、組成物を硬化させて得られる硬化物の屈折率の向上、吸水率の低減等を図ることができる。本発明の目的を達成するために用いられる重合性単量体の使用量は10~90重量%、好ましくは15~85重量%の範囲である。重合性単量体の使用量が10重量%よりも少ない場合には、硬化して得られる硬化物の光学特性、吸水性及び耐熱性のうちのいずれかにおいて十分な効果が期待できず、重合性単量体の使用量が90重量%よりも多い場合は耐衝撃性等の機械的特性が低下するために好ましくない。重合

等の材料として使用することもできる、光学的均一性、低吸水性、耐熱性等の諸物性を兼ね備えたバランスのとれた硬化物を製造するために好適な硬化性組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明によって上記目的を達成し得る硬化性組成物が提供される。

即ち、本発明は、式(Ⅰ)



で表わされる重合性単量体10~90重量%と該重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体90~10重量%とからなる硬化性組成物に関する。

前記(Ⅰ)式で表わされる重合性単量体は、下記式(Ⅱ)



性単量体の使用量は、使用目的や配合する重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の種類に応じて10~90重量%の範囲で自由に変わることができる。

本発明において用いられる共重合可能な他のビニル系単量体は、前記式(Ⅰ)で表わされる重合性単量体と相溶性のあるものであれば特に制限はない。重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体は2種以上混合して使用してもよい。

重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の使用量は、10~90重量%、好ましくは15~85重量%である。他のビニル系単量体の使用量が10重量%よりも少ない場合には、硬化して得られる硬化物が脆くなるなど機械的特性が充分でなくなり好ましくない。また、他のビニル系単量体の使用量が90重量%よりも多い場合には、光学的特性、吸水性及び耐熱性のうちのいずれかに問題があり好ましくない。重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、不飽和脂肪酸

及びその誘導体、不飽和二塩基酸及びその誘導体、(メタ)アクリルニトリル等のシアニ化ビニル化合物等があげられる。不飽和脂肪酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)ボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、フルオロフェニル(メタ)アクリレート、クロロフェニル(メタ)アクリレート、ブロモフェニル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、メトキシフェニル(メタ)アクリレート、シアノフェニル(メタ)アクリレート、ビフェニル

(メタ)アクリレート、ブロモベンジル(メタ)アクリレート等のアクリル酸芳香族エステル、フルオロメチル(メタ)アクリレート、クロロメチル(メタ)アクリレート、ブロモエチル(メタ)アクリレート、トリクロロメチル(メタ)アクリレート、等のハロアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル等の他、グリシジル(メタ)アクリレート、アルキルアミノ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルがあげられる。また、 α -フルオロアクリル酸エステル、 α -シアノアクリル酸エステル等の α -置換アクリル酸エステル等があげられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、または α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -クロルスチレン等の α -置換スチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン等の核置換スチレンがあげられる。

不飽和脂肪酸及びその誘導体としては、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリル酸等があげられる。

不飽和二塩基酸及びその誘導体としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド等のN-置換マレイミド、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等があげられる。

上記単官能性ビニル単量体の他、本発明に用いられる重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、架橋多官能単量体があげられる。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メ

タ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタジジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、オリゴエステルジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(ω -(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)フェニル)メタン等のジ(メタ)アクリレー

トヤ、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボナート、ジエチレングリコールジアリルカーボナート、ジビニルベンゼン、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド等の二官能性単量体、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンジート等の三官能性の架橋性単量体、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートのごとき四官能性の架橋性単量体等があげられる。

本発明の硬化性組成物は、ラジカル重合によって硬化させることができる。ラジカル重合において用いられるラジカル重合開始剤は、熱、マイクロ波、赤外線、または紫外線によってラジカルを生成し得るものであればいずれのラジカル重合開始剤の使用も可能であり、硬化性組成物の用途、目的に応じて適宜選択することができる。

パーオキシド類、1, 1 - ジ - α - ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2 - ジ(α - ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、 α - ブチルパーオキシビバレート、 α - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、 α - ブチルパーオキシイソブチレート、ジ - α - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ - α - ブチルパーオキシアゼレート、 α - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、 α - ブチルパーオキシアセテート、 α - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - α - ブチルパーオキシトリメチルアジベート等のアルキルパーエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボナート、ジ - sec - ブチルパーオキシジカーボナート、 α - ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート等のパーカーボナート類があげられる。

紫外線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、4' -

熱、マイクロ波、赤外線による重合に際して使用できるラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビスイソバレロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、イソブチルパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、 α - メチルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、p - クロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、2, 4, 4 - トリメチルベンチル - 2 - ヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、 α - ブチルパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、 α - ブチルクミルパーオキシド、ジ - α - ブチルパーオキシド、トリス(α - ブチルパーオキシ)トリアジン等のジアルキル

イソプロピル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノン、メチル(α - ベンゾイル)ベンゾエート、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (α - エトキシカルボニル)オキシム、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (α - ベンゾイル)オキシム、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインオクチルエーテル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジアセチル等のカルボニル化合物、メチルアントラキノン、クロロアントラキノン、クロロチオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン等のアントラキノンまたはチオキサントン誘導体、ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメート等の硫黄化合物があげられる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合開始剤の種類、仕込単量体の種類及び組成比により変化するので一概には決められないが、通常は重合性単量体と該重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の総量に対して 0.001~20モル%の範囲、好ましくは0.01~10モル%の範囲である。ラジカル重合開始剤の使用量が 0.001モル%未満では、重合が実質的に進まず、また20モル%を超える使用量では、経済的でないばかりか場合によっては重合中に発泡したり、重合によって得られる硬化物の分子量が著しく小さくなるために好ましくない。

本発明の硬化性組成物は、透光性が特に要求されない場合には必要に応じて種々の充填材を配合して使用することも可能である。ここで用いられる充填材としてはガラスファイバー、アルミナ繊維、カーボンファイバー、アラミド繊維等の他、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化チタン等の粉末状充填材があげられる。その他、難燃剤、染料、顔料等も併用できることは言うまでもな

粘弾性測定装置（オリエンテック社製、レオバイブロンDDV-II-E P型）を用いて、 $\tan \delta$ のピーク（変曲点）を読みとることによって、試料（厚さ 0.1mm）のガラス転移温度とした。

（4）吸水率

JIS-K-7209の試験片を用い、50℃で5日間減圧乾燥させたサンプルを 100℃の水中に2時間浸漬した際の重量増加の割合を乾燥重量を基準にして示した。

実施例 1

1, 4-ジメルカプトフェニルジメタクリレート 35g 及びメチルメタクリレート 15g からなる硬化性組成物 50g に、ラジカル重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.2g を溶解させ、5cm×5cm×0.3cm のガラスモールド及び 0.2mm×50mm×20mm のガラスセル中にそれぞれ注入し、窒素気流下 35℃で10時間加熱した後、昇温速度 10℃/hr で 80℃まで加熱して脱型し、さらに 100℃で1時間加熱硬化させた。

い。

硬化性組成物の硬化に際しての重合温度及び重合時間については、使用するラジカル重合開始剤の種類及びその使用量により異なるため一概には規定できないが、重合温度については通常 0~200℃の範囲が好ましく、重合時間については通常 0.5~50時間の範囲が好ましい。

（実施例）

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、実施例及び比較例において得られた硬化物の諸物性は、下記の方法により測定した。

（1）屈折率

アッペ屈折計（島津製作所製、3L型）を用いて、20℃における屈折率を測定した。

（2）光透過率

分光光度計（日立製作所製、150-20型）を用いて、波長 550nm の光による厚さ 3mm の平板の透過率の測定を行なった。

（3）ガラス転移温度（T_g）

得られた硬化物は均一で無色透明な樹脂であった。硬化物の各物性値を2表に示した。

実施例 2~10 及び比較例 1~3

1, 4-ジメルカプトフェニルジメタクリレート（A）及び表1に示した各種のビニル系単量体（B）を各々表2に示すような混合比で用いた他は、実施例1と同様の方法によって硬化物を得た。但し、比較例1においては2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の代わりにイソプロピルパーオキシジカーボネート 2g を用いて行なった。

得られた硬化物の物性値を表2に示した。

（以下余白）

表 1

実施例及び比較例で使したビニル系単体の構造		記号
$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{COOCH}_3$		A
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		B
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$		C
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$		D
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOCH}=\text{CH}_2) -$		E
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$		F
$\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOCH}=\text{CH}_2) -$		G
$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CO} - \text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{COCH}=\text{CH}_2$	$n=1$ $n=2$	H I
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{OCH}_2\text{CH}_2 + \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{COCH}=\text{CH}_2$		J

表 2

	組成物モノマー		混合重量比 (A) / (B)	屈折率	透過率 (%)	Tg (°C)	吸水率 (%)
	(A)	(B)					
実施例 1	DMPDM	A	7/3	1.595	90	132	0.63
" 2	"	B	7/3	1.600	90	130	0.65
" 3	"	C	8/2	1.635	89	144	0.35
" 4	"	D	6/4	1.625	89	133	0.45
" 5	"	E	7/3	1.612	90	161	0.66
" 6	"	F	6/4	1.623	89	160	0.50
" 7	"	G	6/4	1.606	90	167	0.69
" 8	"	H	5/5	1.577	90	148	0.74
" 9	"	I	3/7	1.565	90	135	0.81
" 10	"	J	1/9	1.571	90	140	0.54
比較例 1	CR-39		0/10	1.498	92	90	1.05
" 2	A		0/10	1.490	92	100	1.30
" 3	B		0/10	1.486	92	55	1.47

DMPDM: 1,4-ジメルカプトフェニルジメタクリレート

CR-39: ジエチレングリコールジアリルカーボナート

(表2)

2-表から明らかなごとく、比較例1〜3で得られる硬化物に比べて、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、高屈折率であり、また吸水率も小さいことがわかる。

(発明の効果)

本発明の硬化性組成物は、優れた硬化性を有しているばかりでなく、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、光学的均一性に優れ、高屈折率である上に高耐熱性、低吸水性等の物性的長を有しているため、特に光学材料の産業分野で有用である他、コーティング剤、封止剤、塗料、接着剤等の産業分野にも有用である。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 賢

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
// C 09 D 4/02	P D V	8620-4 J
C 09 J 4/02	J B L	8620-4 J
G 02 B 1/04		7102-2 G

⑦発明者 吉田 晴雄 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内